

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001039

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-014128
Filing date: 22 January 2004 (22.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

21.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 - 2 0 0 4 年 1 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 4 1 2 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 1 4 1 2 8]

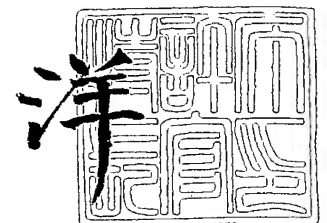
出 願 人 宇部興産株式会社
Applicant(s):



2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 IWP040122A
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 64/02
C08G 65/28
C08G 18/06
C08G 18/42

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社宇
部研究所内
【氏名】 渡辺 正徳

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社宇
部研究所内
【氏名】 河下 哲郎

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社宇
部研究所内
【氏名】 森上 敦史

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社宇
部研究所内
【氏名】 国村 勝

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社宇
部研究所内
【氏名】 柏木 公一

【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

下記構造単位 (a) と下記構造単位 (b) 及び／又は (c) とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオール。

(a) $-\text{RO}-$

(b) $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-$

(c) $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$

(但し、該ポリエーテルジオールにおいて、Rは炭素数3～5の直鎖のアルキレン基であり、このアルキレン基は更に炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、構造単位 (b) の平均モル数 (n) 及び構造単位 (c) の平均モル数 (m) は、構造単位 (a) 1モルに対して、それぞれ、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$ を同時に満たす数値である。)

【請求項 2】

ポリエーテルジオールが、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、及び、これらの化合物のアルキレン基が炭素数1～4のアルキル基で置換されたジオールからなるジオール化合物の中の少なくとも一つに、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加反応させて得られるポリエーテルジオールである、請求項1記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項 3】

ポリエーテルジオールの数平均分子量が100～500である、請求項1又2記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項 4】

数平均分子量が400～500である、請求項1～3のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項 5】

前記構造単位 (a) と前記構造単位 (b) とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオール。

(但し、該ポリエーテルジオールにおいて、Rは炭素数3～5の直鎖のアルキレン基であり、このアルキレン基は更に炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、構造単位 (b) の平均モル数 (n) は、構造単位 (a) 1モルに対して、 $1 < n \leq 5$ を満たす数値である。)

【請求項 6】

ポリエーテルジオールが、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、及び、これらの化合物のアルキレン基が炭素数1～4のアルキル基で置換されたジオールからなるジオール化合物の中の少なくとも一つに、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加反応させて得られるポリエーテルジオールである、請求項5記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項 7】

ポリエーテルジオールの数平均分子量が100～500である、請求項5又は6記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項 8】

数平均分子量が400～500である、請求項5～7のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 10】

請求項1～8のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオールとジイソシアネートと鎖延長剤を反応させて得られる熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 11】

ジイソシアネートが 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートである、請求項 1 0 記載の熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 1 2】

鎖延長剤が、1, 4 - ブタンジオール、2 - エタノールアミン、又は、1, 2 - プロピレンジアミンである、請求項 1 0 又は 1 1 記載の熱可塑性ポリウレタン。

【書類名】明細書

【発明の名称】液状ポリエーテルカーボネートジオール及び該ジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタン

【技術分野】

【0001】

本発明は、液状ポリエーテルカーボネートジオール及び該ジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタンに関する。液状ポリエーテルカーボネートジオールは、ポリウレタン、ポリエステル等の原料の他、高分子改質剤、高分子可塑剤などとして使用することができ、熱可塑性ポリウレタンは、熱可塑性エラストマー、弾性繊維、人工皮革などとして使用することができる。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタン、ポリエステル等の樹脂の原料に使用されるポリオールとしては、従来、ポリエーテルジオールやポリエステルジオールが主体であったが、耐熱性、耐加水分解性、耐候性などに優れた樹脂が得られることから、ポリカーボネートジオールが注目されている。しかし、反面、ポリカーボネート系の樹脂は剛性が高く伸びが小さいため、従来の樹脂（特にポリエーテル系）に比べて柔軟性に欠けることが指摘されていた。また、ガラス転移温度が高く、低温特性に劣ることも問題であった。このため、前記ポリオールとして、エーテル基を分子内に挿入したポリカーボネートジオール（即ち、ポリエーテルカーボネートジオール）が問題解決に当たって提案されている。

【0003】

このポリエーテルカーボネートジオールのジオール成分としては、例えば、ポリカーボネート連鎖を主体とするジオール（特に1, 6-ヘキサンジオールポリカーボネートグリコール）とエチレンオキシド構造単位を含む混合ジオールであるか、或いは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキシド構造単位を主成分として有するブロック共重合体であるかいずれかの高分子ジオール（特許文献1）や、

【0004】

1, 6-ヘキサンジオールをエーテル化して得られるポリエーテルジオール（特許文献2）、ポリエーテルポリオール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等）と多価アルコール（エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等）の混合物（特許文献3）などが使用されている。

【0005】

しかし、上記のようなポリエーテルジオールを使用したポリエーテルカーボネートジオールは、室温で徐々に固化するか又は高粘稠液体で粘度が高いなど、取扱いにくいものであった。更に、それらのガラス転移温度が十分に低くないため、得られる樹脂の柔軟性や低温特性も満足できるものではなかった。

【0006】

また、ポリエーテルカーボネートジオールのジオール成分として、1, 6-ヘキサンジオールとエチレンオキシド及び／又は1, 2-プロピレンオキシドとの反応で得られるジオールも使用されている（特許文献4）。このジオールを使用したポリエーテルカーボネートジオールは低粘度の液体で取扱いは容易であり、このポリエーテルカーボネートジオールをジオール成分に持つポリウレタンも低温特性の良好なものであったが、ポリエーテルジオールをジオール成分に持つポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタンに特有の高い伸度を十分に満足するものではなかった。

【0007】

【特許文献1】特開昭59-66577号公報

【特許文献2】特開昭63-305127号公報

【特許文献3】特開平2-255822号公報

【特許文献4】特開2002-256069号公報

【特許文献5】特開平10-36499号公報

【特許文献6】特開平10-204171号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記のような従来技術が有する問題を解決できる液状ポリエーテルカーボネートジオール及び該ジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタンを提供することを課題とする。即ち、本発明は、低粘度で（取扱いが容易で）、かつ、ガラス転移温度が低く伸度大きいポリウレタンを得ることができる（低温特性や柔軟性を満足できる樹脂が得られる）液状ポリエーテルカーボネートジオールを提供すること、及び、該ジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタンを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の課題は、（1）下記構造単位（a）と下記構造単位（b）及び／又は（c）とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオールによって解決される。

【0010】

（a） —RO—

（b） $\text{—(CH}_2\text{)}_2\text{O—}$

（c） $\text{—CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O—}$

（但し、該ポリエーテルジオールにおいて、Rは炭素数3～5の直鎖のアルキレン基であり、このアルキレン基は更に炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、構造単位（b）の平均モル数（n）及び構造単位（c）の平均モル数（m）は、構造単位（a）1モルに対して、それぞれ、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$ を同時に満たす数値である。）

【0011】

以下に、本発明（1）の液状ポリエーテルカーボネートジオールの好ましい態様を列記する。

（2）ポリエーテルジオールが、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、及び、これらの化合物のアルキレン基が炭素数1～4のアルキル基で置換されたジオールからなるジオール化合物の中の少なくとも一つに、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加反応させて得られるポリエーテルジオールである、前記（1）記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

（3）ポリエーテルジオールの数平均分子量が100～500である、前記（1）又（2）記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

（4）数平均分子量が400～5000である、前記（1）～（3）のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【0012】

また、本発明の課題は、（5）前記構造単位（a）と前記構造単位（b）とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオールによっても解決される（但し、該ポリエーテルジオールにおいて、Rは炭素数3～5の直鎖のアルキレン基であり、このアルキレン基は更に炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、構造単位（b）の平均モル数（n）は、構造単位（a）1モルに対して、 $1 < n \leq 5$ を同時に満たす数値である。）。

【0013】

以下に、本発明（5）の液状ポリエーテルカーボネートジオールの好ましい態様を列記する。

（6）ポリエーテルジオールが、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、及び、これらの化合物のアルキレン基が炭素数1～4のアル

キル基で置換されたジオールからなるジオール化合物の中の少なくとも一つに、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加反応させて得られるポリエーテルジオールである、前記(5)記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

(7) ポリエーテルジオールの数平均分子量が100～500である、前記(5)又(6)記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

(8) 数平均分子量が400～5000である、前記(5)～(7)のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【0014】

更に、本発明の課題は、(9)請求項1～8のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタン、(10)前記(1)～(8)のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオールとジイソシアネートと鎖延長剤を反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンによって解決される。

【0015】

以下に、本発明(10)の熱可塑性ポリウレタンの好ましい態様を列記する。

(11) ジイソシアネートが4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである、前記(10)記載の熱可塑性ポリウレタン。

(12) 鎖延長剤が、1, 4-ブタンジオール、2-エタノールアミン、又は、1, 2-プロピレンジアミンである、前記(10)又は(11)記載の熱可塑性ポリウレタン。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、従来技術が有する問題を解決できる液状ポリエーテルカーボネートジオール及び該ジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタンを提供できる。即ち、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは低粘度で取り扱いが容易であり、このジオールをジオール成分として用いることで、低温特性に優れていると共に柔軟性や伸縮性(伸長性や変形回復性)を満足できる熱可塑性ポリウレタンを提供することができる。本発明の熱可塑性ポリウレタンは、このような優れた特性を有すると共に、耐熱性、耐加水分解性、耐候性なども有していて、バランスのとれた特性を有することから、熱可塑性エラストマー、弾性繊維、人工皮革などとしての使用が可能になるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、前記構造単位(a)と前記構造単位(b)及び／又は(c)とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオールである。即ち、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、前記構造単位(a)と前記構造単位(b)及び／又は(c)とを含んでなるポリエーテルジオールと、カーボネート化合物を反応させて得られるものである。但し、該ポリエーテルジオールにおいて、Rは炭素数3～5の直鎖のアルキレン基であり、このアルキレン基は更に炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、構造単位(b)の平均モル数(n)及び構造単位(c)の平均モル数(m)は、構造単位(a)1モルに対して、それぞれ、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$ を同時に満たす数値である。

【0018】

また、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、前記構造単位(a)と前記構造単位(b)とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオールである。即ち、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、前記構造単位(a)と前記構造単位(b)とを含んでなるポリエーテルジオールと、カーボネート化合物を反応させて得られるものである。但し、該ポリエーテルジオールにおいて、Rは炭素数3～5の直鎖のアルキレン基であり、このアルキレン基は更に炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、構造単位(b)の平均モル数(n)は、構造単位(a)1モルに対して、 $1 < n \leq 5$ を同時に満たす数値である。

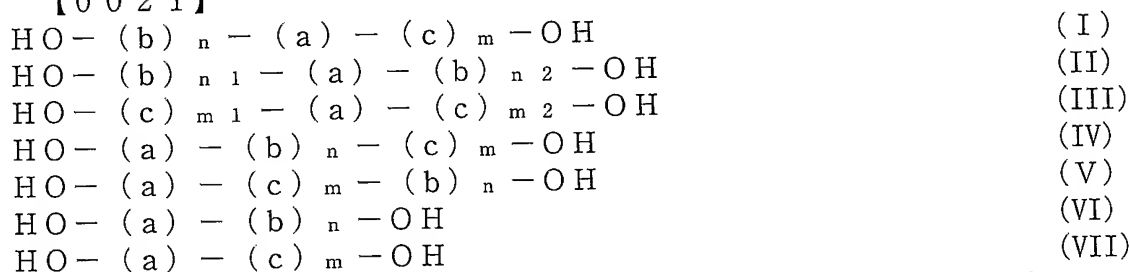
【0019】

なお、本発明のポリエーテルカーボネートジオールにおいて、炭素数3～5のアルキレン基とは、プロピレン基（トリメチレン基）、ブチレン基（テトラメチレン基）、ペンチレン基（ペンタメチレン基）であり、炭素数1～4のアルキル基とは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基などである。また、「液状」とは常温で流動性を有する状態をいう。

【0020】

本発明で使用する前記のポリエーテルジオールとしては、例えば、構造単位(a)と構造単位(b)及び/又は(c)とを含んでなるものとして、一般式(I)～(VII)で表されるものなどが挙げられる。また、構造単位(a)と構造単位(b)及び/又は(c)とを含んでなるものとして、これら一般式において構造単位(b)又は(c)の部分に、構造単位(b)及び(c)を含むものなども挙げられる。

【0021】



(式中、a、b、c、n、mは前記と同様で、 $n1$ 、 $n2$ 、 $m1$ 、 $m2$ は、 $n=n1+n2$ 、 $m=m1+m2$ を満たす数値である。)

【0022】

このようなポリエーテルジオールは、例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、及び、これらの化合物のアルキレン基が炭素数1～4のアルキル基で置換されたジオールからなるジオール化合物の中の少なくとも一つに、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加反応させる方法により製造することができる。具体的には、例えば、前記特許文献5や6などに記載の方法により製造できる。

【0023】

即ち、本発明で使用するポリエーテルジオールは、例えば、前記ジオール化合物の中の少なくとも一つと塩基性アルカリ金属化合物触媒（アルカリ金属水酸化物等）を入れた反応器に、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを連続的に送入しながら、 $80\sim150^\circ\text{C}$ 、 $0.5\sim5\text{ kg/cm}^2$ （ $49\sim490\text{ kPa}$ ）で、所定の(n及びmに対応する)分子量が得られるまで反応させ、次いで、中和、脱水、乾燥、濾過などの後処理を行って製造される。この後処理は、場合により、水洗、乾燥のみでもよく、また、触媒除去のために吸着や蒸留を組み合わせて行っても差し支えない。

【0024】

本発明で使用するポリエーテルジオールは、前記ジオール化合物の一部（50モル%以下）が単独又は複数の他の脂肪族ジオールで置換されていてもよい。このようなジオールとしては、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族ジオールが挙げられる。

【0025】

本発明で使用するポリエーテルジオールの数平均分子量は100～500、更には120～400であることが好ましい。そして、本発明で使用するポリエーテルジオールの中では、構造単位(a)と構造単位(b)とを含んでなる（構造単位(c)を含有しない； $m=0$ 、 $1<n\leq5$ である）ポリエーテルジオール（例えば、前記一般式(II)又は(VI)で表されるもの）が更に好ましい。即ち、本発明で使用するポリエーテルジオールとしては、構造単位(a)と構造単位(b)とを含んでなる（構造単位(c)を含有し

ない； $m=0$ 、 $1 < n \leq 5$ である）ポリエーテルジオール（例えば、前記一般式（II）又は（VI）で表されるもの）で、数平均分子量が100～500、更には120～400であるものが特に好ましい。

【0026】

また、本発明で使用するポリエーテルジオールでは、構造単位（a）において、Rが炭素数3～5の直鎖のアルキレン基で置換基を持たないものが更に好ましく、中でもRがトリメチレン基であるものが特に好ましい。

【0027】

本発明で使用するカーボネート化合物としては、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、アルキレンカーボネート、アルキルアリールカーボネートなどの脂肪族又は芳香族のカーボネート（炭酸エステル）が挙げられる。具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが挙げられる。

【0028】

ポリエーテルジオールとカーボネート化合物の反応は、ポリカーボネートジオールを製造する公知の方法に従って行うことができる。即ち、前記のポリエーテルジオールとカーボネート化合物を、エステル交換触媒の存在下、副生する脂肪族又は芳香族アルコールを連続的に系外に抜き出しながらエステル交換反応させることにより、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールを製造することができる。

【0029】

このとき、ポリエーテルジオールの使用量は、目的物を生成させることができるなら特に制限されないが、得られる液状ポリエーテルカーボネートジオール分子主鎖の両末端が実質的に水酸基となるように、カーボネート化合物に対して0.8～3.0倍モル、更には0.85～2.0倍モル、特に0.9～1.5倍モルであることが好ましい。また、エステル交換触媒の使用量は、ポリエーテルジオールに対して重量基準で1～5000ppm、更には10～1000ppmであることが好ましい。なお、カーボネート化合物は単独又は複数で使用できる。

【0030】

前記エステル交換反応の条件は、目的物を生成させることができるなら特に制限されないが、目的物を効率よく生成させることができるように、常圧下に110～200℃で1～24時間程度、次いで減圧下に110～240℃（特に140～240℃）で0.1～20時間程度反応させ、更に同温度で徐々に真空度を高めながら最終的に20mmHg以下となる減圧下で0.1～20時間程度反応させることが好ましい。また、副生アルコールを抜き出すためには、反応器に蒸留塔を設けることが好ましく、更に不活性ガス（窒素、ヘリウム、アルゴン等）流通下で反応させてもよい。

【0031】

なお、エステル交換触媒は、前記エステル交換反応を触媒する化合物であれば特に制限されない。例えば、四塩化チタン、テトラアルコキシチタン（テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等）などのチタン化合物や、金属スズ、水酸化スズ、塩化スズ、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンオキシド、ブチルチントリス（2-エチルヘキサノエート）などのスズ化合物が好ましく挙げられる。これらの中では、テトラアルコキシチタン（テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等）、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンオキシド、ブチルチントリス（2-エチルヘキサノエート）が好ましいが、中でもテトラアルコキシチタン（テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等）が特に好ましい。

【0032】

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、数平均分子量が400～5000、更には500～3000程度であるものが好ましい。このため、反応生成物の水酸基価（分子量）が目標範囲から外れる場合、即ち、分子量が小さい場合は、減圧下で更にポリ

エーテルジオールを留出させながら反応させ、分子量が大きい場合は、ポリエーテルジオールを添加して更にエステル交換反応させるなど、公知の方法によって分子量を調整することが好ましい。また、必要であれば、分子量調整後、液状ポリエーテルカーボネートジオール中に残存するエステル交換触媒をリン系化合物（リン酸、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等）で不活性化しておくことが好ましい。以上のようにして、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールを得ることができる。

【0033】

このような本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールの数平均分子量は400～5000、更には500～3000であることが好ましい。そして、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールでは、構造単位(a)と構造単位(b)とを含んでなる（構造単位(c)を含有しない； $m=0$ 、 $1<n\leq 5$ である）ポリエーテルジオールをジオール成分にもつもの、即ち、該ポリエーテルジオールとカーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールが特に好ましい。更に、構造単位(a)はRが直鎖のアルキレン基であるものが好ましく、中でもトリメチレン基であるものが特に好ましい。即ち、本発明では、構造単位(a)（Rはトリメチレン基である）と構造単位(b)とを含んでなる（構造単位(c)を含有しない； $m=0$ 、 $1<n\leq 5$ である）ポリエーテルジオールをジオール成分にもつもの、即ち、該ポリエーテルジオールとカーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールで、数平均分子量が400～5000、更には500～3000であるものが特に好ましい。なお、ポリエーテルジオールには、前記のように好適な数平均分子量のものがそれぞれ使用される。

【0034】

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールをジオール成分に持つもの、即ち、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールとジイソシアネートと鎖延長剤を反応させて（ポリウレタン化反応によって）得られるものである。

【0035】

本発明で使用されるジイソシアネートとしては、脂肪族（脂環族を含む）又は芳香族の各種ジイソシアネートが挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 3-トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 9-ノナメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート-ビウレット体等が挙げられる。

【0036】

また、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、p-フェレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、3, 3'-メチレンジトリレン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリイソシアネートフェニルチオホスフェート等が挙げられる。

【0037】

ジイソシアネートの中では、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましいが、中でも4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが特に好ましい。ジイソシアネートは単独で使用しても複数で使用してもよい。

【0038】

本発明で使用される鎖延長剤としては、イソシアネート基と反応する水素原子を少なく

とも 2 個有する低分子化合物が挙げられる。このような化合物には、ポリオール、ポリアミン等があり、具体的には、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ジヒドロキシエチルシクロヘキサン等の脂肪族ジオール（脂環族を含む）や、

【0039】

エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、イソホロレンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ピペラジン、メタ（又はパラ）キシリレンジアミン等の脂肪族又は芳香族ジアミンが挙げられる。

【0040】

更に、2-エタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジプロパノールアミン等の脂肪族又は芳香族アミノアルコールや、ヒドロキシエチルスルファミド、ヒドロキシエチルアミノエチルスルファミド等のヒドロキシアシルスルファミドや、尿素、水なども鎖延長剤として挙げられる。鎖延長剤の中では、1, 4-ブタンジオール、2-エタノールアミン、1, 2-プロピレンジアミンが特に好ましい。鎖延長剤は単独でも複数でも使用できる。

【0041】

ポリウレタン化反応において、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールは、その一部が、脂肪族ジオール（脂環族を含む）とカーボネート化合物から製造される脂肪族ポリカーボネートジオールで置換されていてもよい。脂肪族ポリカーボネートジオールは単独でも複数でも使用でき、その使用量は、液状ポリエーテルカーボネートジオールと脂肪族ポリカーボネートジオールの合計量の 50 重量%以下である。

【0042】

前記脂肪族ジオール（脂環族を含む）としては、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これら脂肪族ジオールと反応させるカーボネート化合物には、前記と同様のものが挙げられる。

【0043】

ポリウレタン化反応は無溶剤下で行うことができ、また、イソシアネート基に対して不活性な溶剤の存在下でも行うことができる。無溶剤下の反応の場合、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールと鎖延長剤を混合し、これにジイソシアネートを混合して全量を一度に反応させるか、或いは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールとジイソシアネートを反応させてイソシアネート基を有するプレポリマーを得た後、これに鎖延長剤を混合・反応させるか、或いは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールと鎖延長剤を混合し、これにジイソシアネートの一部を混合・反応させて水酸基を有するプレポリマーを得た後、更に残余のジイソシアネートを混合・反応させることによって、ポリウレタン化反応を行うことができる。無溶剤下の場合の好ましい反応温度は、80～150℃である。プレポリマーを経由する場合、低分子量のプレポリマーが得られるので、加熱して高分子量のものとする。

【0044】

溶剤存在下の反応の場合、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールを溶剤に溶解し、更に鎖延長剤を混合した後、これにジイソシアネートを混合して全量を一度に反応させるか、或いは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールを溶剤に溶解し、これにジイソシアネートを混合・反応させてイソシアネート基を有するプレポリマーを得た後、これ

に鎖延長剤を混合・反応させるか、或いは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールを溶剤に溶解し、これに鎖延長剤とジイソシアネートの一部を混合・反応させて水酸基を有するプレポリマーを得た後、更に残余のジイソシアネートを混合・反応させることによって、ポリウレタン化反応を行うことができる。溶剤存在下の場合の好ましい反応温度は、20～100℃である。溶剤としては、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが代表的なものである。

【0045】

ポリウレタン化反応において、液状ポリエーテルカーボネートジオールと鎖延長剤の使用割合は、一般的には、前者1モルに対して後者が0.1～10モルの範囲であることが好ましい。これらの使用量は目的とする熱可塑性ポリウレタンの物性により適宜決定される。また、ジイソシアネートの使用量は、液状ポリエーテルカーボネートジオールと鎖延長剤の合計量とほぼ等モルであることが好ましい。具体的には、液状ポリエーテルカーボネートジオール及び鎖延長剤に含まれる活性水素の合計量：イソシアネート基が、当量比で1：0.8～1：1.2、更には1：0.95～1：1.05になるようにジイソシアネートを使用することが好ましい。なお、ポリウレタン化反応においては、反応促進のため、公知のアミン系又はスズ系の触媒を使用してもよい。

【0046】

このようにして得られる本発明の熱可塑性ポリウレタンは、分子末端が水酸基又はイソシアネート基のどちらでもよい。そして、本発明の熱可塑性ポリウレタンは、イソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも2個有する化合物、或いはイソシアネート基を少なくとも2個有する化合物と更に反応させることによって、高分子量化又は網状化することができる。また、ウレタン結合及び／又はウレア結合を有する化合物、或いはイソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも3個有する化合物と反応させることによって、架橋構造を導入することもできる。更に、本発明の熱可塑性ポリウレタンには、本発明の効果を損なわない範囲で公知の各種添加剤を添加・混合しても差し支えない。

【実施例】

【0047】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、ポリエーテルジオール及び液状ポリエーテルカーボネートジオールの物性は、下記の方法により測定した。

【0048】

1. 水酸基価 (OH価 (mg KOH/g)) : JIS-K1557に準拠して分析し、次式により算出した。但し、式中、Sは試料採取量 (g)、Aは試料の滴定に要した0.5N水酸化ナトリウム溶液の量 (ml)、Bは空試験に要した0.5N水酸化ナトリウム溶液の量 (ml)、fは0.5N水酸化ナトリウム溶液のファクターを表す。

$$\text{OH価 (mg KOH/g)} = 28.05 (B - A) f / S$$

【0049】

2. 数平均分子量 (Mn) : 次式により算出した。

$$Mn = 112200 / \text{OH価}$$

【0050】

3. 平均付加モル数 (n, m) : 次式により、エチレンオキシドの平均付加モル数 (n) 及びプロピレンオキシドの平均付加モル数 (m) を算出した。但し、式中、Mnは数平均分子量を、xは構造単位 (a) におけるR中のメチレン基の数を表す。

$$Mn = 44n + 58m + 14x + 34$$

【0051】

4. 酸価 (mg KOH/g) : 次式により算出した。但し、式中、S'は試料採取量 (g)、Cは試料の滴定に要した0.1N水酸化ナトリウム溶液の量 (ml)、Dは空試験に要した0.1N水酸化ナトリウム溶液の量 (ml)、f'は0.1N水酸化ナトリウム溶液のファクターを表す。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = 5.61 (C - D) f' / S'$$

【0052】

5. ガラス転移温度 (T_g (°C)) : 示差走査熱量計 (島津製作所製; DSC-50) を用いて、窒素ガス雰囲気中、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で測定した。

【0053】

6. 粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) : E型回転粘度計 (東京計器製) を用いて 75°C で測定した。

【0054】

また、熱可塑性ポリウレタンの物性は下記の方法によって測定した。

1. 引張特性: JIS-K7311に従い、引張試験機 (オリエンテック製; テンシロンUCT-5T) を用いて、 23°C 、 $50\% \text{RH}$ において測定し、初期弾性率、引張応力 (100% 、 200% 、 300% 伸びでの値)、引張強さ、及び破断伸びを求めた。

【0055】

2. ガラス転移温度 (T_g) : 動的粘弾性測定装置 (レオメトリクス製; RSAII) を用い、周波数 1 Hz 、歪み量 0.05% 、 $-100 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で引張モードにより動的弾性を測定した。損失弾性率のピーク温度を求め、 T_g とした。

【0056】

3. 永久伸び: JIS-K7311に従い、引張試験機 (オリエンテック製; テンシロンUCT-5T) を用いて、 23°C 、 $50\% \text{RH}$ において、試験片を破断伸びの $1/2$ に伸長させて 10 分間保持した。次に、跳ね返させることなく急激に収縮させた後 (リターン速度 $500 \text{ mm}/\text{分}$)、試験片をチャックから取り外して 10 分間放置し、標線間の長さ L (但し、伸長前の長さを L_0 とする) を測定して次式から算出した。ここでは、 L_0 を 20 mm とした。

$$\text{永久伸び}(\%) = (L - L_0) \times 100 / L_0$$

【0057】

4. ヒステリシス損失率: 引張試験機 (オリエンテック製; テンシロンUCT-5T) を用いて、 23°C 、 $50\% \text{RH}$ において、 $5 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ の短冊型試験片をチャック間距離 40 mm として引張速度 $10 \text{ mm}/\text{分}$ で 150% まで伸長させ、直ちに同速度で収縮させて測定し、次式から算出した。

$$\text{ヒステリシス損失率}(\%) = (\text{伸長} \sim \text{収縮曲線によって囲まれた部分の面積}) \times 100 / (\text{最初の応力} \sim \text{歪み曲線によって囲まれた部分の面積})$$

【0058】

5. 耐候性: JIS-K7350-4に従って、試験片をサンシャインウェザーメーター (スガ試験機製; サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターWEL-SUN-HC-H) に設置し、アーク電圧 50 V 、アーク電流 60 A 、ブラックパネル温度 63°C 、相対湿度 50% としてオープンフレームカーボンアークランプに 100 時間暴露した。この間、水噴霧時間 12 分、水噴霧停止時間 48 分を1つのサイクルとして 100 サイクルの水噴霧処理を行った。試験終了後、試験後の試験片の引張り強さと破断伸びを、試験前のそれぞれの物性値に対する割合 (保持率) として算出した。

【0059】

〔実施例1〕

〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール (I) (1, 3-プロパンジオール1モルに対して平均 1.27 モルのエチレンオキシドを付加させたもの) を特許文献5記載の方法により得た。ポリエーテルジオール (I) の物性を表1に示す。

【0060】

〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

攪拌機、温度計、蒸留塔 (分留管、還流ヘッド、コンデンサーを塔頂部に備える) を設置した内容積 1 L (リットル) のガラス製反応器に、前記ポリエーテルジオール (I) 30.4 g (2.30 モル)、ジメチルカーボネート (宇部興産製) 226 g (2.51 モル)、及びテトラ- n -ブトキシチタン 0.0790 g (0.232 ミリモル) を仕込み、還流下、 160°C で 2 時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、 6.5 時間かけて 190°C まで徐々に昇温し、その後、温度を 190

℃に保ったまま、300 mmHgで0.5時間、更に100 mmHgで3時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、1.9~0.2 mmHgで4.5時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、水酸基価50.6 mg KOH/gの液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

【0061】

このポリエーテルカーボネートジオールにポリエーテルジオール (I) 2.11 g (0.0160 モル) を加えて、185℃、200 mmHgで2時間攪拌して分子量調整した後、前記触媒と等モルのリン酸ジブチルを更に加えて、130℃、100 mmHgで2時間攪拌して触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール (A) の物性を表2に示す。

【0062】

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

攪拌機、温度計、冷却管を装着した内容積1 Lのガラス製反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール (A) 50 g (0.0261 モル) と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート13.05 g (0.0522 モル) をジメチルホルムアミド112 gに60℃で完全に溶解させ、80℃で2時間反応させた。次に、この溶液にn-ブチルアミン0.187 g (0.0026 モル) とジメチルホルムアミド20 gを加え、室温で1.4時間反応させた。次いで、反応液に1,2-プロピレンジアミン1.84 g (0.0249 モル) とジメチルホルムアミド20 gを加えて3℃で5分反応させ、両末端に水酸基とイソシアネート基をそれぞれ有するプレポリマーを得た。

【0063】

続いて、温度を室温に設定してポリウレタン化反応を更に進行させた。反応の進行と共に溶液粘度が上昇するので、E型粘度計を用いて1時間毎に粘度を測定し、粘度上昇がほぼ見られなくなった4.5時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40℃において51.2 Pa・secであった。得られた溶液 (熱可塑性ポリウレタン溶液) を60℃に加熱した後、離型性のあるガラス版にキャストし、70℃で1時間、次いで120℃で2時間熱処理して約200 μmの熱可塑性ポリウレタンフィルムを得た。このフィルムの組成を表3に、物性を表4及び5にそれぞれ示す。

【0064】

〔比較例1〕

〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール (II) (1,6-ヘキサンジオール1モルに対して平均1.27モルのエチレンオキシドを付加させたもの) を実施例1と同様の方法により得た。ポリエーテルジオール (II) の物性を表1に示す。

【0065】

〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

実施例1と同様の反応器に、前記ポリエーテルジオール (II) 400 g (2.30 モル)、ジメチルカーボネート (宇部興産製) 226 g (2.51 モル)、及びテトラ-*n*-ブトキシチタン0.0790 g (0.232 ミリモル) を仕込み、還流下、160℃で2時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、6.5時間かけて190℃まで徐々に昇温し、その後、温度を190℃に保ったまま、300 mmHgで0.5時間、更に100 mmHgで3時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、1.9~0.2 mmHgで4.5時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、水酸基価47.2 mg KOH/gの液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

【0066】

このポリエーテルカーボネートジオールにポリエーテルジオール (II) 4.00 g (0.023 モル) を加えて、実施例1と同様に分子量調整した後、更に実施例1と同様に触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール (B) の物性を表2に示す。

【0067】

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例1と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール(B) 50 g (0.0251モル)と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 12.56 g (0.0502モル)をジメチルホルムアミド 110 g に60℃で完全に溶解させ、80℃で2時間反応させた。次に、この溶液にn-ブチルアミン 0.180 g (0.0025モル)とジメチルホルムアミド 20 g を加え、室温で1.4時間反応させた。次いで、1,2-プロピレンジアミン 1.76 g (0.0238モル)とジメチルホルムアミド 20 g を加え、3℃で5分反応させて両末端に水酸基とイソシアネート基をそれぞれ有するプレポリマーを得た。

【0068】

このプレポリマー溶液を室温に設定した後、実施例1と同様に更に反応を進行させて、粘度上昇がほぼ見られなくなった4.5時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40℃において43.9 Pa・secであった。そして、実施例1と同様に熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。このフィルムの組成を表3に、物性を表4及び5にそれぞれ示す。

【0069】

〔比較例2〕

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例1と同様の反応器中で、ポリテトラメチレングリコール(保土谷化学製;分子量1989) 50 g (0.0251モル)と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 12.56 g (0.0502モル)をジメチルホルムアミド 110 g に60℃で完全に溶解させ、80℃で2時間反応させた。次に、この溶液にn-ブチルアミン 0.180 g (0.0025モル)とジメチルホルムアミド 20 g を加え、室温で1.4時間反応させた。次いで、1,2-プロピレンジアミン 1.76 g (0.0238モル)とジメチルホルムアミド 20 g を加え、3℃で5分反応させて両末端に水酸基とイソシアネート基をそれぞれ有するプレポリマーを得た。

【0070】

このプレポリマー溶液を室温に設定した後、実施例1と同様に更に反応を進行させて、粘度上昇がほぼ見られなくなった4.5時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40℃において39.4 Pa・secであった。そして、実施例1と同様に熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。このフィルムの組成を表3に、物性を表4及び5にそれぞれ示す。

【0071】

【表1】

	ポリエーテルジオール					
	記号	構造単位	n, m	Mn	OH価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)
実施例1	I	(a1)、(b)	(n) 1.27	132	850	0.036
比較例1	II	(a2)、(b)	(n) 1.27	174	644	0.007

構造単位: (a1) - (CH₂)₃O-、(a2) - (CH₂)₆O-、(b) - (CH₂)₂O-

n: 構造単位(a) 1モルに対する構造単位(b)の平均モル数

m: 構造単位(a) 1モルに対する構造単位(c)の平均モル数

【0072】

【表 2】

	ポリ エーテル ジオール	ポリエーテルカーボネートジオール					
		記号	OH価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)	Mn	Tg (°C)	粘度 (Pa·sec)
実施例1	I	A	58.6	0.031	1915	-52.1	0.924
比較例1	II	B	56.3	0.032	1991	-62.4	0.658

【0073】

【表 3】

	組成(※)		
	PECD	MDI	鎖延長剤
実施例1	A;1	2	PD;1
比較例1	B;1	2	PD;1
比較例2	T;1	2	PD;1

(※) 数字はモル比を表す。

PECD: ポリエーテルカーボネートジオール

T: ポリテトラメチレングリコール

MDI: 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

PD: 1,2-プロピレンジアミン

【0074】

【表 4】

	物性									
	Tg (°C)	融点 (°C)	初期 弾性率 (MPa)	引張応力			引張 強さ (MPa)	破断 伸び (%)	永久 伸び (%)	ヒステリシス 損失率 (%)
				100% 応力 (MPa)	200% 応力 (MPa)	300% 応力 (MPa)				
実施例1	-34	—	9.3	4.7	6.3	8.1	21.4	813	19	59
比較例1	-46	—	7.0	5.1	7.0	9.2	45.7	640	10	60
比較例2	-82	4	6.6	3.8	5.5	8.3	50.5	729	5	60

【0075】

【表 5】

	物性(耐候性)	
	引張り強さ保持率 (%)	破断伸び保持率 (%)
実施例1	70	50
比較例1	65	25
比較例2	12	5

【0076】

以上の実施例及び比較例に見られるように、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、同一分子量で比較した場合、従来のものに匹敵する程度に低い粘度及び低いガラス転移温度を有し、これを用いて得られた熱可塑性ポリウレタンは従来のものと同程度に低いガラス転移温度を有すると同時に破断伸びが明らかに大きく、ポリエーテルジオールから得られた熱可塑性ポリウレタンの柔軟性及び伸縮性を十分に満足している。また、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールから得られた熱可塑性ポリウレタンは、ポリエーテルジオールから得られた熱可塑性ポリウレタンに比べて非常に良好な耐候性を有している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、低粘度でかつガラス転移温度が低く伸度が大きいポリウレタンを得ることができる液状ポリエーテルカーボネートジオールを提供すること、及び、該ジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタンを提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、下記構造単位 (a) と下記構造単位 (b) 及び／又は (c) とを含んでなるポリエーテルジオールをジオール成分に持つ液状ポリエーテルカーボネートジオールによって解決される。

(a) $-RO-$ 、(b) $-(CH_2)_2O-$ 、(c) $-CH_2CH(CH_3)O-$

(但し、Rは、炭素数1～4のアルキル基で更に置換されていてもよい、炭素数3～5の直鎖のアルキレン基であり、構造単位 (b) の平均モル数 (n) 及び構造単位 (c) の平均モル数 (m) は、構造単位 (a) 1モルに対して、それぞれ、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$ を同時に満たす数値である。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-014128
受付番号	50400103907
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 1月23日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 1月22日

特願 2004-014128

出願人履歴情報

識別番号

[000000206]

1. 変更新月日
[変更理由]
住所
氏名

2001年 1月 4日
住所変更
山口県宇部市大字小串1978番地の96
宇部興産株式会社